

CARACTERIZACION DEL OXIDO SUPERCONDUCTOR $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$

L. Salinas-Peña, Bokhimi

IF, Universidad Nacional Autónoma de México,
a. p. 20-364, 01000 México D. F., México.
Fax 548 31 11, Bitnet JPerez@UNAMVM1

Se discute la importancia del contenido de oxígeno en el comportamiento superconductor del sistema cerámico $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Las propiedades de conductividad eléctrica cambian con el tratamiento térmico de la muestra, y dependen fuertemente de su contenido de oxígeno. Las muestras deficientes de oxígeno tienen un comportamiento semiconductor y no muestran superconductividad. Si estas son oxigenadas tienen un comportamiento metálico, siendo además superconductoras. Del análisis termogravimétrico se observa que la fusión de las muestras va acompañada de una pérdida de material que es originada por la evaporación de bismuto.

INTRODUCCION

El descubrimiento de la superconductividad en el sistema La-Ba-Cu-O ha estimulado fuertemente el estudio de los óxidos cerámicos superconductores [1], desde entonces el origen de la superconductividad ha sido objeto de una amplia discusión, sin embargo hasta la fecha poco se ha prosperado en dar respuesta a esta pregunta. Una manera de ayudar a encontrar el mecanismo que da origen a los superconductores de alta temperatura es encontrar nuevos materiales que muestren esta propiedad, y poder así compararlos con los existentes y discriminar con ello los parámetros comunes que pudieran tener una relación directa con el fenómeno en cuestión. En base a lo anterior se observa que el contenido de oxígeno en las muestras juega un papel muy importante en todos los óxidos que son superconductores. Por ello nos hemos avocado a estudiar el papel del oxígeno en el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$. Este sistema aunque muestra el fenómeno de superconductividad a muy bajas temperaturas [2,3], su estudio es básico, por ser este compuesto la base de los óxidos de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, con temperaturas de transición al estado superconductor de 80 K [4] y 110 K [5] respectivamente.

El papel que juega la deficiencia de oxígeno en las propiedades de los materiales superconductores basados en Bi depende de la fase en cuestión, así por ejemplo, en el sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ al calentar las muestras a 650 C en aire se desprende oxígeno, si las muestras se templan en nitrógeno líquido desde esta temperatura, entonces su temperatura de transición al estado superconductor se puede elevar hasta 90 K [6]. Si esto mismo lo hacemos

con muestras que contengan la fase de 110 K, en vez de elevar la temperatura de transición al estado superconductor, esta disminuye y solo se recupera si la muestra es calentada en oxígeno a 450 C [7]. Vemos entonces que el papel que juega la deficiencia de oxígeno no es evidente para estos sistemas. En el caso del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$, no se han reportado estudios sistemáticos sobre el papel que juega el oxígeno en sus propiedades superconductoras, lo que pone de manifiesto la originalidad del presente trabajo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

PREPARACION DE LA MUESTRA

Polvos de Bi_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (99.99%) y CuO (99.9%) en razones molares Bi: Sr: Cu = 2:2:1 fueron mezclados en un mortero de ágata y calcinados en aire en crisoles de oro a la temperatura de 800 C durante 24 horas y enfriados dentro del horno. El material fue remolido y prensado en forma de pastillas, las cuales fueron sinterizadas en aire a temperaturas de 800, 850, 900, 920 y 950 C con diferentes tiempos de sinterización y tratadas en diferentes atmósferas (vacío, aire, oxígeno y nitrógeno). Las muestras sinterizadas a 900 y 920 C fueron posteriormente tratadas en vacío u oxígeno a la temperatura de 450C por 8 y 12 horas respectivamente. Algunas muestras fueron fundidas y templadas desde este estado en nitrógeno líquido. Posteriormente las muestras templadas fueron tratadas en oxígeno a temperaturas entre 450 C y 800 C durante 12 horas.

MEDICIONES

La estructura cristalina fue identificada por difracción de rayos X con un difractor Siemens D-500. El goniómetro fué operado con un incremento en el ángulo (2θ) de 0.05 grados; empezando con un ángulo de $2\theta = 4$ grados, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$. La conductividad eléctrica se midió por la técnica de las cuatro puntas usando contactos de pintura de plata y un refrigerador de helio de circuito cerrado; el cual opera en un rango de temperaturas entre 20 y 300 K. Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) fueron realizados en un equipo Perkin Elmer con una razón de calentamiento de 10 C/minuto.

RESULTADOS Y DISCUSION

El patrón de difracción de rayos X para las muestras sinterizadas entre 800 y 920 C, es originado por una mezcla de fases (figura 1). Al elevar la temperatura de la muestra a 950 C, esta se funde. El patrón de difracción correspondiente es limpio, originado por una sola fase. Esta tiene una estructura tetragonal con el grupo espacial $Fm\bar{m}m$ y parámetros de red $a = 0.558$ nm y $c = 2.47$ nm. Esta estructura está de acuerdo con la reportada en la literatura [4]. Como la muestra está compuesta de plateletas, esto origina que al prepararla para la medición con el difractor de rayos X se produzca una textura, por lo que en el difractograma se observan básicamente las reflexiones (001). De los patrones de difracción observamos también que conforme aumenta la temperatura de sinterizado, aumenta el parámetro c de la red, lo que es originado probablemente por el cambio del contenido de oxígeno en la muestra.

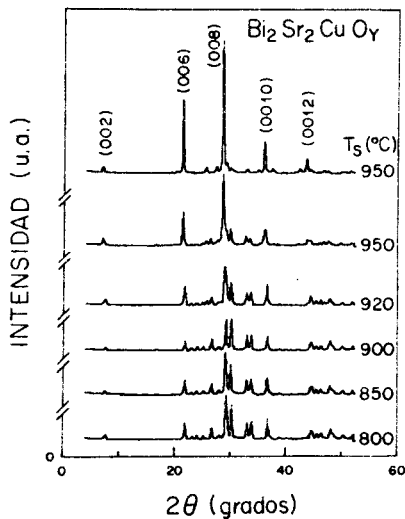


Figura 1

Dado lo reactivo del bismuto, y la facilidad con que se desprende de la muestra a temperaturas altas, no nos fué posible hacer un estudio exhaustivo del cambio de peso de la muestra conforme aumenta la temperatura. En la figura 2 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de la muestra en una atmósfera de nitrógeno, de la figura observamos que a temperaturas mayores de 650 C la muestra empieza a perder peso, originado por la pérdida de oxígeno, para temperaturas mayores cercanas al punto de fusión, la pérdida de peso es tan grande que no puede ser explicada únicamente como una salida del oxígeno, y dado lo volátil del bismuto creemos que es este elemento el que se está evaporando de acuerdo a reportes de la literatura [8,9]. No fué posible extender este estudio termogravimétrico a temperaturas mayores por riesgo de dañar el equipo. Esto sin embargo sí pudo realizarse con el análisis térmico diferencial.

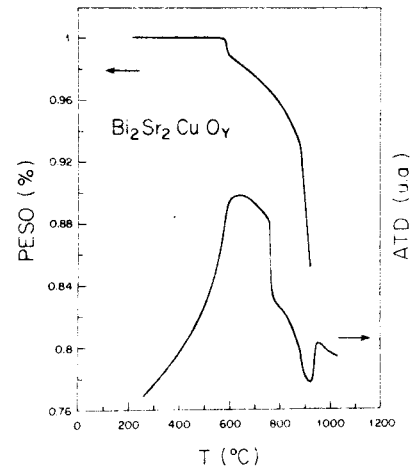


Figura 2

En la misma figura 2 se presenta la gráfica correspondiente. De la correlación de las curvas en la figura 2 observamos que a la temperatura de fusión hay una considerable pérdida de peso.

Las muestras sinterizadas, sin llegar al punto de fusión, se caracterizan por tener un comportamiento semiconductor (figura 3), su resistencia disminuye conforme aumenta la temperatura de sinterizado. Las muestras fundidas tienen un comportamiento metálico y son superconductoras.

Con la finalidad de estudiar el papel del oxígeno en las propiedades superconductoras del sistema en cuestión, se templaron en nitrógeno líquido las muestras fundidas, a temperaturas entre 920 C y 1000 C. Cuando la muestra líquida se temple desde 1000 C, tiene un comportamiento semiconductor, y no es superconductor. Al calentar la muestra así templada en una atmósfera de oxígeno a 800 C, se vuelve

conductora y muestra superconductividad (figura 3), lo que hace evidente que al calentarla a 1000 C perdió oxígeno deteriorando con ello sus propiedades superconductoras. Su comportamiento en cuanto a la dependencia de la superconductividad con la deficiencia de oxígeno es semejante al observado en la fase de 110 K [7], y diferente al reportado para la fase de 80 K [7,8,9,10,11]. Las muestras (previamente fundidas) templadas desde temperaturas menores del punto de fusión siempre mostraron un comportamiento metálico y fueron superconductoras (figura 3).

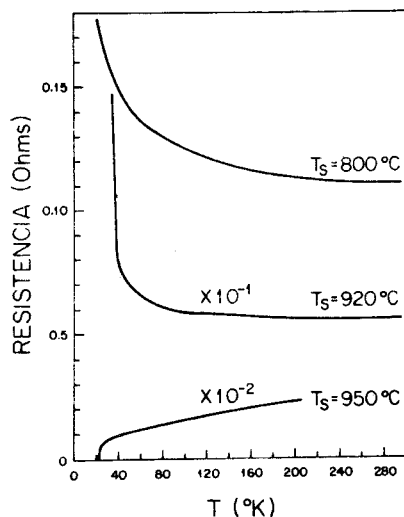


Figura 3

CONCLUSIONES

En el presente estudio hemos mostrado que la propiedades de transporte eléctrico del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ dependen de la cantidad de oxígeno x de la muestra. La deficiencia de oxígeno determina también las propiedades superconductoras del sistema, su comportamiento es similar al presentado por la fase de 110 K de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ y por tanto opuesto al mostrado por la fase de 80 K de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. El tamaño de la celda unitaria cambia también con la deficiencia de oxígeno. La composición final de la muestra no corresponde a la nominal con que se preparó, debido a la evaporación parcial del bismuto; contiene una cantidad de este elemento menor a la de dos átomos por fórmula.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fué apoyado económicamente por el "Programa Universitario de Superconductores de Alta Temperatura", UNAM, México, y por el CONACyT con el contrato No. P228CCOX891596. Agradecemos a los señores A. Morales y A. Sánchez por el apoyo técnico.

REFERENCIAS

1. J. G. Bednorz, y K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
2. C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, y B. Raveau: *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
3. J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, y H. Fujiki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L2080.
4. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Green, G. Hull, Y. Le page, N. Stoffel, y M. Giroud: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8885.
5. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, y T. Asano, *Jpn Appl. Phys.* **26**, L209 (1988).
6. Yaasuhico Takemura, Masashi Hongo, y Shumpei Yamazaki: *Jpn Appl. Phys.* **28** (1989) L916.
7. Bokhimi, A. García, L. Pérez, E. Orozco, R. Asomoza, y M. Asomoza: *Physica C* **159**, (1989) 654.
8. Octavio Peña, Christiane Perrin, Aziz Dinia, Marcel Sergent, Peter Christensen, Gilles Fonteneau, y Jacques Lucas: *Physica C*, **159** (1989) 443.
9. Edward Sonder, B. C. Chakoumakos, y B. C. Sales: In *High Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing*, editado por J. Narayan (Mater. Res. Soc. Proc., Pittsburgh, PA 1990) en prensa.
10. B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, B. C. Sales y Edward Sonder: *MRS Spring Proceedings*, 1989, San Diego California.
11. O. Peña, A. Dinia, C. Perrin, A. Perrin, y M. Sergent: *International Conference, Materials and Mechanisms of Superconductivity, High-Temperature Superconductors*, 23-28 de julio, 1989, Stanford University. Stanford, Cal. USA.